

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 6 日
Date of Application:

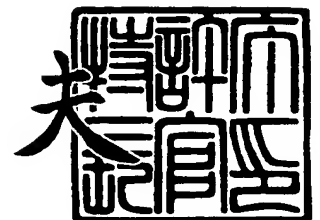
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 9 5 7 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 9 5 7 1]

出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0096573

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 加藤 洋

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 宮川 修宏

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代表者】 草間 三郎

【代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

【識別番号】 100107076

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤網 英吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナーおよび該トナーを用いる画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 負帯電性のトナー母粒子に、正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子が外添されて得られる、トナー。

【請求項 2】 前記トナー母粒子が、 $-5 \sim -60 \mu\text{C/g}$ の帯電量を有する、請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 前記正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子が同時に前記トナー母粒子に外添されて得られる、請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 前記トナー母粒子に正帯電性シリカ微粒子が外添され、ついで、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子が同時に外添されて得られる、請求項 1 または 2 に記載のトナー。

【請求項 5】 前記正帯電性シリカ微粒子と前記酸化チタン微粒子とが、質量比で $1:3 \sim 3:1$ となるように外添される、請求項 1 から 4 のいずれかの項に記載のトナー。

【請求項 6】 請求項 1 から 5 のいずれかの項に記載のトナーを用いる画像形成装置。

【請求項 7】 静電潜像が形成される潜像担持体と、該潜像担持体上の静電潜像を現像するためにトナーを潜像担持体に搬送するトナー担持体と、該トナー担持体により該潜像担持体へ搬送されるトナー量を規制するトナー規制部材を有する現像器とを少なくとも備える、請求項 6 に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電潜像を現像し、熱定着により画像を形成するために用いられるトナー、およびこのトナーを用いる画像形成装置に関する。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

一般に、静電画像形成用のトナーは、顔料あるいは染料などの着色成分および必要に応じて電荷制御剤などを含む結着樹脂からなる微粒子をトナー母粒子とし、このトナー母粒子の外部（表面）に、流動性の付与あるいは帯電性の制御などを目的として、外添剤を添加する方法で製造されている。外添剤としては、正帯電性シリカ微粒子、負帯電性シリカ微粒子、シリカ以外の無機微粒子（酸化チタンなど）、脂肪酸金属塩などが使用されている。

【0 0 0 3】

一般に、静電画像形成用のトナーは、負に帯電されている。このようなトナーは、負帯電性のトナー母粒子を調製し、この負帯電性トナー母粒子に正帯電シリカ微粒子などの外添剤を添加して、負帯電量を調節してトナーとする方法で調製される（例えば、特許文献 1 ～ 3 参照）。あるいは、トナー母粒子を弱負帯電性～正帯電性とし、これに負帯電性シリカ微粒子などの外添剤を添加して、負帯電量を調節してトナーとする方法がある（例えば、特許文献 4 ～ 6 参照）。

【0 0 0 4】

負帯電性のトナー母粒子を用いてトナーを製造する方法として、負帯電性の結着樹脂からなるトナー母粒子に、正帯電性疎水性シリカ微粒子を外添する、正帯電性疎水性シリカ微粒子および負帯電性疎水性シリカ微粒子を外添する（いずれも、特許文献 1 および特許文献 2 参照）、あるいは正帯電性疎水性シリカ微粒子と低電気抵抗値の無機微粒子を外添する方法（特許文献 3 参照）が挙げられる。

【0 0 0 5】

一般に、外添剤は、帯電制御あるいは流動性の制御を行うことができるが、上記方法で得られたトナーにおいては、トナー表面から外添剤が離脱しやすく、トナーの流動性の低下あるいは帯電性低下などを引き起こし、それによって、転写効率の低下、画像濃度の低下などの問題が起こる。

【0 0 0 6】

他方、弱負帯電性～正帯電性のトナー母粒子からトナーを調製する場合も、外添方法が検討されている。例えば、正帯電性疎水性シリカ微粒子および負帯電性

疎水性シリカ微粒子を同時に外添する方法（特許文献4参照）、あるいは疎水性シリカ微粒子あるいは疎水性チタニアを第1成分、第1成分よりも粒径の大きい疎水性シリカ微粒子あるいは疎水性チタニアを第2成分、無機微粒子を第3成分、および脂肪酸金属塩を第4成分として、これらの第1～第4成分をトナー母粒子に同時に外添するか、第1成分を最後に外添する方法（特許文献5参照）が知られている。さらに、トナー母粒子に酸化チタン微粒子とシリカ微粒子とをこの順で外添してトナーを得る方法によって、外添剤の遊離が抑制されたトナーが得られることを記載する文献（特許文献6参照）もある。

【0007】

しかし、これらの方法でも、外添剤がトナー表面から離脱しやすく、トナーの流動性の低下あるいは帯電性低下などを引き起こし、それによって、転写効率の低下、画像濃度の低下などが起こる。

【0008】

【特許文献1】

特開2000-267337号公報

【特許文献2】

特開2002-14487号公報

【特許文献3】

特開2002-214834号公報

【特許文献4】

特開平11-231571号公報

【特許文献5】

特開2001-100452号公報

【特許文献6】

特開2002-72544号公報

【特許文献7】

特開2002-202622号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、負帯電性のトナー母粒子を出発材料として、外添剤の離脱が少なく、長期間帯電性を維持でき、流動性、転写効率が高く画像濃度の低下することがないトナーを提供することを目的とする。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

本発明は、負帯電性のトナー母粒子に、正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子が外添されて得られるトナーを提供する。

【0 0 1 1】

好ましい実施態様においては、前記トナー母粒子が $-5 \sim -60 \mu\text{C/g}$ の帯電量を有している。

【0 0 1 2】

好ましい実施態様においては、本発明のトナーは、前記トナー母粒子に、正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を同時に外添することによって得られる。

【0 0 1 3】

別の好ましい実施態様においては、本発明のトナーは、トナー母粒子に正帯電性シリカ微粒子が外添され、ついで、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子が同時に外添されて得られる。

【0 0 1 4】

また、別の好ましい実施態様においては、前記酸化チタン微粒子と前記正帯電性シリカ微粒子とが、質量比で $1 : 3 \sim 3 : 1$ となるように外添される。

【0 0 1 5】

本発明は、また、上記いずれかのトナーを用いる画像形成装置に関する。

【0 0 1 6】

好ましい実施態様においては、前記画像形成装置は、静電潜像が形成される潜像担持体と、該潜像担持体上の静電潜像を現像するためにトナーを潜像担持体に搬送するトナー担持体と、該トナー担持体により該潜像担持体へ搬送されるトナー量を規制するトナー規制部材を有する現像器とを少なくとも備えている。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のトナーは、負帯電性のトナー母粒子、好ましくは $-5 \sim -60 \mu\text{C}/\text{g}$ の帯電量を有するトナー母粒子に、正帯電性シリカ、酸化チタンおよび長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を外添することにより得られる。必要に応じて、酸化チタン以外の無機微粒子が外添される。本明細書において、正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子などのトナー母粒子に外部から添加する材料を外部添加剤あるいは外添剤といい、トナー母粒子の外部（表面）にこれらの外部添加剤（外添剤）を付着させることを外添という。

【0018】

まず、本発明に用いられる材料である、(i) 負帯電性トナー母粒子並びに負帯電性トナー母粒子を構成する材料（結着樹脂、および着色剤、並びに離型剤、帯電制御剤、分散剤、磁性剤などのいわゆる内添剤）、(ii) 正帯電性シリカ微粒子、(iii) 酸化チタン微粒子、(iv) 長鎖脂肪酸またはその塩、その他、必要に応じて添加される(v) 無機微粒子について説明し、ついで、本発明のトナーについて説明する。

【0019】

(I) 本発明に用いられる材料

(i) 負帯電性トナー母粒子

本発明に用いるトナー母粒子は、負に帯電している。好ましい帯電量は $-5 \sim -60 \mu\text{C}/\text{g}$ である。帯電量がこの範囲より小さいと、現像器からのトナー漏れが激しくなり、また $-60 \mu\text{C}/\text{g}$ より大きいと、十分な画像濃度を得るためには過剰な現像バイアスを付与することが必要となるなどの問題が生じる。

【0020】

負帯電性トナー母粒子は、結着樹脂および着色剤を含み、必要に応じて、正または負の帯電制御剤、離型剤、分散剤、磁性剤などの内添剤を含有する。

【0021】

トナー母粒子を、適切な範囲の負の帯電量を有するように帯電させるためには、いくつかの方法が考えられる。例えば、結着樹脂自体を負帯電性樹脂とする、

負帯電性樹脂の帯電性が不十分である場合にはさらに負帯電制御剤を配合する、あるいは正帯電性の結着樹脂に負帯電制御剤を配合することが考えられる。

【0022】

(結着樹脂)

上記トナー母粒子を負に帯電させる方法を考慮すると、結着樹脂としては負帯電性樹脂および正帯電性樹脂の両方の樹脂、すなわち、トナーの材料として通常用いられる樹脂が用いられる。このような結着樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、アクリレート系樹脂あるいはメタアクリレート系樹脂（以下、（メタ）アクリレート系樹脂という）、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、およびこれらの樹脂の構成成分を含む共重合体などが用いられる。

【0023】

このうち、結着樹脂自体が負帯電性である場合について、説明する。負帯電性樹脂としては、側鎖にカルボキシル基、フェニル基、チオフェニル基、スルホン酸基などの置換基を有している樹脂が好ましい。これらの置換基は、金属塩の形態であることが好ましい。金属塩としては、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、クロム、鉄、マンガン、コバルト等との金属塩であることが好ましい。あるいは、これらの置換基は、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン等の有機塩基との塩の形態でもよい。

【0024】

負帯電性樹脂としては、ポリエステル樹脂が最も好ましく用いられる。このようなポリエステル樹脂は、多価アルコールと多価カルボン酸またはその誘導体との重縮合によって得られ、側鎖にカルボキシル基を有している。

【0025】

ポリエステル樹脂を構成する多価アルコールとしては、2価のアルコール、3価のアルコールあるいは4価以上のアルコールが用いられる。

【0026】

2 価のアルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物、ビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0027】

3 価のアルコールとしては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンなどが挙げられる。

【0028】

4 価以上のアルコールとしては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0029】

これらの多価アルコールは、単独または混合して用いられる。この中でも、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物、およびビスフェノール A プロピレンオキサイド付加物が好ましく用いられる。

【0030】

上記ポリエステル樹脂を構成する多価カルボン酸としては、2 価のカルボン酸、3 価以上のカルボン酸、およびそれらの誘導体が挙げられる。

【0031】

2 価のカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などが挙げられる。2 価のカルボン酸の誘導体としては、これらの低級アルキルエステルまたは酸無水物が用いられる。低級アルキルエステルとしては、炭素数 1 ~ 12 のアルキルエステルが好ましく用いられ、メチルエステル

、エチルエステルが好ましく用いられる。

【0032】

これらの中でも、芳香族環を有する2価のカルボン酸であるフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、それらの低級アルキルエステル、またはそれらの無水物が好ましく用いられる。

【0033】

3価以上のカルボン酸としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸が挙げられる。これらの誘導体として、これらのカルボン酸の低級アルキルエステルまたは酸無水物等が挙げられる。

【0034】

ポリエステル樹脂の製造方法には特に制限はなく、多価カルボン酸と多価アルコールとを、当業者が通常用いる方法重合させることにより、製造される。重合に際し、多価カルボン酸と多価アルコールとの反応量は、カルボキシル基と水酸基のモル比(OH/COOH)が0.8~1.4の間であることが好ましい。また、得られるポリエステル樹脂の酸価を1~100になるように調整することが好ましい。より好ましくは1~30である。酸価が1より小さいと電荷制御剤、剥離剤、着色剤等の内添剤の結着樹脂に対する分散性が低下する。酸価が100を超えると、トナーの耐湿性が低下する。なお、酸価は、常法にて、 KOH にて測定される。

【0035】

上記ポリエステル樹脂を結着樹脂として用いる場合に、特に高いレベルの耐オフセット性、および透明性(定着画像の平滑性)を得たい場合、ポリエステル樹脂として、ウレタン変性ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

【0036】

ウレタン変性ポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂をイソシアネートと反応させて得られる。反応は、当業者が通常行う方法で行われる。反応に際し、ポリエステル樹脂の水酸基 1 モル当量あたり、イソシアネートが 0.3 ~ 0.99 モル当量となるよう混合して行うことが好ましい。より好ましくは 0.5 ~ 0.95 モル当量である。イソシアネートのモル比が 0.3 未満であると耐オフセット性が低下するおそれがある。0.99 より大きくなると粘度上昇が著しく攪拌が困難になる場合がある。

【0 0 3 7】

イソシアネートとしては、特に制限はないが、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が好ましく用いられる。

【0 0 3 8】

結着樹脂の重量平均分子量は特に制限はないが、通常 2,000 ~ 30,000 であることが好ましく、4,000 ~ 25,000 がより好ましく、6,000 ~ 20,000 であることがさらに好ましい。分子量が 2,000 よりも小さいと混練時の粘度が低くなり、着色剤の分散が十分に行うことができなくなるおそれがある。そのため、得られたトナーの彩度あるいは透明性が低下することがある。分子量が 30,000 より大きいと粘度が高くなり過ぎて、着色剤の分散を十分に行うことができず、トナーの彩度あるいは透明性が低下することがある。なお、結着樹脂は、上記範囲内にある分子量を有する樹脂が複数混合されていてもよい。

【0 0 3 9】

結着樹脂の分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によって測定される。

【0 0 4 0】

画像形成におけるトナーの定着を熱定着法により行う場合、結着樹脂のフロー軟化点 (T_m) は低いことが好ましい。 T_m は、例えば、85 ~ 140℃であることが好ましく、90 ~ 120℃がより好ましく、100 ~ 110℃であること

がさらに好ましい。結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。なお、フロー軟化点 (T_m) は、結着樹脂 1.0 g をペレット状に加圧成形してサンプルとし、(株) 島津製作所製「フローテスター CFT-500D」を用いて、下記条件にて測定する。昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ ；シリンダー圧力 2.0 MPa ；ダイ穴径 1.0 mm ；ダイ穴長 1.0 mm ； T_m 算出法 1/2 法。さらに、結着樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、結着樹脂 10 mg をアルミニウム製セルにパッキングし、セイコーインスツルメント (株) 製「DSC120」を用いて下記の条件で測定する。測定温度 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ ；昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ；2 度目の昇温時の DSC 曲線より読み取る。

【0041】

圧力定着法によりトナーの定着が行われる場合、結着樹脂としてはワックス状の樹脂が好ましく用いられる。ワックス状の樹脂としては、上記結着樹脂のうち、ポリエチレン樹脂、ポリエチレン-酢酸ビニル共重合体、天然ワックスなどが例示される。

【0042】

上記結着樹脂は、乳化重合、分散重合、懸濁重合などの重合法、混練・粉碎・分級工程を含む粉碎法などの方法によって、製造される。最終的に得られるトナー粒子の均一性あるいは流動性を考慮すると、結着樹脂は重合法で得られる樹脂が好ましい。

【0043】

また、上記結着樹脂は単独で用いてもよく、2 種類以上をブレンドして用いてもよい。上記結着樹脂は例示であり、これらに限定されないことはいうまでもない。

【0044】

(着色剤)

着色剤としては、以下に示すような、有機顔料、無機顔料、および染料が使用できる。有機および無機顔料のうち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、四三酸化鉄、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭などが用いられ

る。

【0045】

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスエロー、ナフトールエローS、バンザエロー、ベンジジンエローG、ベンジジンエローGR、キノリンエローレーキ、パーマネントエローNCG、タートラジンレーキなどが用いられる。

【0046】

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKMなどが用いられる。

【0047】

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピロズロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどが用いられる。

【0048】

紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどが用いられる。青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどが用いられる。

【0049】

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどが用いられる。

【0050】

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などが用い

られる。

【 0 0 5 1 】

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどが用いられる。

【 0 0 5 2 】

また、染料としては、塩基性染料、酸性染料、分散染料、直接染料などが用いられる。このような染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルーなどが例示される。

【 0 0 5 3 】

本発明が、透光性カラートナーである場合、着色剤としては、以下に示す種々の顔料または染料が用いられる。

【 0 0 5 4 】

黄色顔料としては、C.I. 10316 (ナフトールイエロー S)、C.I. 11710 (ハンザエロー 10 G)、C.I. 11660 (ハンザエロー 5 G)、C.I. 11670 (ハンザエロー 3 G)、C.I. 11680 (ハンザエロー G)、C.I. 11730 (ハンザエロー GR)、C.I. 11735 (ハンザエロー A)、C.I. 11740 (ハンザエロー NR)、C.I. 12710 (ハンザエロー R)、C.I. 12720 (ピグメントイエロー L)、C.I. 21090 (ベンジジンエロー)、C.I. 21095 (ベンジジンエロー G)、C.I. 21100 (ベンジジンエロー GR)、C.I. 20040 (パーマネントエロー NCG)、C.I. 21220 (バルカンファストエロー 5)、C.I. 21135 (バルカンファストエロー R) などが用いられる。

【 0 0 5 5 】

赤色顔料としては、C.I. 12055 (スターリン I)、C.I. 12075 (パーマネントオレンジ)、C.I. 12175 (リソールファストオレンジ 3 GL)、C.I. 12305 (パーマネントオレンジ GTR)、C.I. 11725 (ハンザエロー 3 R)、C.I. 21165 (バルカンファストオレンジ GG)、C.I. 21110 (ベンジジンオレンジ G)、C.I. 12120 (パーマネントレッド 4 R)、C.I. 1270 (パラレッド)、C.I. 12085 (ファイヤーレッド)、C.I. 12315 (ブリリアントファストスカーレット)、C.I. 12310 (パーマネントレッド F 2 R)、C.I. 12335 (パーマネントレッド F 4 R)、C.I. 12440 (パーマネントレッド FRL)、C.I. 12460 (パーマネントレッド FRL L)、C

.I.12420（パーマネントレッド F 4 R H）、C.I.12450（ライトファストレッド トナー B）、C.I.12490（パーマネントカーミン F B）、C.I.15850（ブリリアントカーミン 6 B）などが用いられる。

【 0 0 5 6 】

青色顔料としては、C.I.74100（無金属フタロシアニンブルー）、C.I.74160（フタロシアニンブルー）、C.I.74180（ファーストスカイブルー）などが用いられる。

【 0 0 5 7 】

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができるが、結着樹脂 1 0 0 質量部に対して、1 ～ 2 0 質量部、好ましくは 2 ～ 1 0 質量部使用することが望ましい。2 0 質量部より多いとトナーの定着性および透明性が低下し、一方、1 質量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞れがある。

【 0 0 5 8 】

（離型剤）

離型剤としては、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、芳香族基を有する変性ワックス、脂環基を有する炭化水素化合物、天然ワックス、炭素数 1 2 以上の長鎖脂肪酸またはそのエステル、長鎖脂肪酸金属塩（金属石鹸）、脂肪酸アミド、脂肪酸ビスアミド等が使用される。上記離型剤のうち、パラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックスおよび金属石鹸が好ましく用いられる。

【 0 0 5 9 】

パラフィン系ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス（日本石油（株）製あるいは日本精蠟（株）製）、マイクロワックス（日本石油（株）製）、マイクロクリスタリンワックス（日本精蠟（株）製）、硬質パラフィンワックス（日本精蠟（株）製）、PE-130（ヘキスト製）、三井ハイワックス110P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス220P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス660P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス210P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス320P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス410P（三井石油化学（株）製）、三井ハイワックス420P（三井石油化学（株）製）

製)、変性ワックスJC-1141(三井石油化学(株)製)、変性ワックスJC-2130(三井石油化学(株)製)、変性ワックスJC-4020(三井石油化学(株)製)、変性ワックスJC-1142(三井石油化学(株)製)、変性ワックスJC-5020(三井石油化学(株)製)、密ロウ、カルナバワックス、モンタンワックス等を挙げることができる。

【0 0 6 0】

ポリオレフィン系ワックスとしては、例えば低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、酸化型のポリプロピレン、酸化型のポリエチレン等が挙げられる。ポリオレフィン系ワックスの具体例としては、例えば、Hoechst Wax PE520、Hoechst Wax PE130、Hoechst Wax PE190(ヘキスト製)、三井ハイワックス200、三井ハイワックス210、三井ハイワックス210M、三井ハイワックス220、三井ハイワックス220M(三井石油化学工業(株)製)、サンワックス131-P、サンワックス151-P、サンワックス161-P(三洋化成工業(株)製)などのような非酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wax PED121、Hoechst Wax PED153、Hoechst Wax PED521、Hoechst Wax PED522、同Ceridust 3620、同Ceridust VP130、同Ceridust VP5905、同Ceridust VP9615A、同Ceridust TM9610F、同Ceridust 3715(ヘキスト製)、三井ハイワックス420M(三井石油化学工業(株)製)、サンワックスE-300、サンワックスE-250P(三洋化成工業(株)製)などのような酸化型ポリエチレンワックス、Hoechst Wachs PP230(ヘキスト製)、ビスコール330-P、ビスコール550-P、ビスコール660P(三洋化成工業(株)製)などのような非酸化型ポリプロピレンワックス、およびビスコールTS-200(三洋化成工業(株)製)などのような酸化型ポリプロピレンワックスが例示される。

【0 0 6 1】

これらの離型剤は、単独であるいは組合せて使用することができる。離型剤としては、低軟化点(融点)の化合物が好ましく、軟化点が40~130℃、好ましくは50~120℃のものが、好ましく使用される。なお、軟化点は、セイコーインスツルメント(株)製「DSC120」で測定されるDSC吸熱曲線における吸熱メインピーク値で表される。

【0062】

脂肪酸金属塩（金属石鹸）としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸マグネシウム等が好ましく用いられる。

【0063】

（帯電制御剤）

帯電制御剤は、トナー母粒子の帯電性を制御するために、必要に応じて、用いられる。結着樹脂自体の負帯電性の度合いが低い場合、あるいは結着樹脂自体が正に帯電している場合には、負帯電制御剤を用いて、トナー母粒子全体が所望のレベルの負帯電性を有するようにする。負帯電制御剤としては、サリチル酸誘導体の金属塩あるいは金属錯体、ベンジル酸誘導体の金属塩、フェニルボレイト4級アンモニウム塩などが挙げられる。サリチル酸誘導体あるいはベンジル酸誘導体の金属塩としては、これらの亜鉛塩、ニッケル塩、銅塩、クロム塩などが好ましく用いられる。

【0064】

市販の負帯電制御剤としては、例えば、オイルブラック（Color Index 26150）、オイルブラックBY（オリエント化学工業（株）製）、ボントロンS-22（オリエント化学工業（株）製）、サリチル酸金属錯体E-81（オリエント化学工業（株）製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH（保土谷化学工業（株）製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業（株）製）、ニグロシンSO（オリエント化学工業（株）製）、セレスシュバルツ（R）G（ファルベン・ファブリケン・バイヤ製）、クロモーゲンシュバルツET00（C.I.NO.14645）、アゾオイルブラック（R）（ナショナル・アニリン製）などが挙げられる。中でも、サリチル酸金属錯体E-81が好ましく用いられる。これらの負帯電制御剤は、単独であるいは複数種組合せて使用することができる。

【0065】

負帯電制御剤は、好ましくは、トナー母粒子の帯電量が $-5 \sim -60 \mu\text{C/g}$ となるように結着樹脂に配合される。従って、用いる結着樹脂により、結着樹脂

に対する添加量が決定されるが、一般的には、結着樹脂 100 質量部に対し、0.1～5 質量部の範囲で配合される。

【0066】

正帯電性制御剤は、トナー母粒子の負帯電量の調整のため、必要に応じて、負帯電性樹脂に内添される。正帯電制御剤としては、市販の正帯電制御剤が用いられる。例えば、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業（株）製）、第4級アンモニウム塩P-51（オリエント化学工業（株）製）、ニグロシン ボントロンN-01（オリエント化学工業（株）製）、スーダンチーフシュバルツBB（ソルベントブラック3：Color Index 26150）、フェットシュバルツHBN（C.I. NO.26150）、ブリリアントスピリッツシュバルツTN（ファルベン・ファブリッケン・バイヤ製）、ザボンシュバルツX（ファルベルケ・ヘキスト製）が挙げられる。中でも第4級アンモニウム塩P-51が好ましく用いられる。上記の他に、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料なども正帯電制御剤として用いられる。これらの正帯電制御剤は、単独であるいは複数種組合せて使用することができる。

【0067】

（分散剤）

分散剤としては、金属石鹸、ポリエチレングリコール等が用いられる。

【0068】

（磁性剤）

磁性剤としては、例えば、Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Zn等の金属粉、Fe₃O₄、Fe₂O₃、Cr₂O₃、フェライト等の金属酸化物、マンガンと酸を含む合金等の熱処理によって強磁性を示す合金等が挙げられる。これらは、予めカップリング剤等で処理したものをを用いてもよい。

【0069】

（トナー母粒子の製造）

トナー母粒子は上記、結着樹脂に着色剤、並びに必要に応じて、帯電制御剤、離型剤、分散剤、磁性剤などの内添剤を添加して、製造される。本発明では、トナー母粒子が、好ましくは $-5 \sim -60 \mu\text{C/g}$ の帯電量となるように、必要に

応じて、上述のように負帯電制御剤を用いて、帯電量を調整する。

【 0 0 7 0 】

トナー母粒子の製造方法として、例えば、混練・粉碎・分級工程を含む粉碎法により、トナー母粒子を作成する方法を説明する。まず、結着樹脂、着色剤、および必要に応じて、負帯電制御剤あるいは正帯電制御剤、離型剤等の添加剤を所定量、例えば、ヘンシェルミキサー 2 0 B（三井鉱山（株））などの混合機に投入し、均一に混合する。結着樹脂、着色剤、負帯電制御剤あるいは正帯電制御剤、離型剤等の添加剤の混合割合は、トナーの帯電性、色などを考慮して、適宜決定される。

【 0 0 7 1 】

上記混合物は、ついで、二軸混練押出機（池貝化成（株）製 P C M - 3 0 ）に投入されて、均一に熔融混練される。熔融混練手段としては、他に「T E M - 3 7」（東芝機械（株））、「K R C ニーダー」（（株）栗本鉄工所）等の連続式混練機や加熱・加圧ニーダーのようなバッチ式混練機等が挙げられる。得られた熔融混練物を、粉碎手段を用いて、微粉碎し、所望の平均粒子径のトナー母粒子が得られる。粉碎は、例えば、ジェット粉碎機 2 0 0 A F G（ホソカワミクロン（株））あるいは I D S - 2（日本ニューマチック工業（株））を使用するジェットエアーによる衝突粉碎の他に、機械式粉碎機ターボミル（川崎重工（株））、スーパーローター（日清エンジニアリング（株））等により行われる。

【 0 0 7 2 】

次に、例えば、風力又はローター回転を用いて、得られたトナー母粒子の粒度が調整される。例えば、風力分級装置 1 0 0 A T P（ホソカワミクロン（株））又は D S X - 2（日本ニューマチック工業（株））又はエルボージェット（日鉄鉱業（株））等を使用すると、シャープな粒径分布となる。

【 0 0 7 3 】

トナー母粒子は、また、トナー母粒子を構成する樹脂並びに着色剤などの内添剤を有機溶媒に溶解し、水性溶媒にて、分級剤・乳化剤と共に分散・造粒し、分離・乾燥する方法で作製してもよい。

【 0 0 7 4 】

トナー母粒子の帯電量は以下のように測定される。気温 2 5℃、4 5 % R H の環境下、2 0 m l のポリエチレン容器中で、トナー母粒子 0 . 0 3 g とフェライトキャリア 0 . 9 7 g とを混合し、1 0 0 r p m で 1 5 分攪拌してトナー母粒子を帯電させる。その後、この混合物を 0 . 3 g 採取して、0 . 3 k g / c m 2 の圧力の窒素ガスをトナー母粒子とキャリアとの混合物に吹き付けることにより、トナー母粒子とフェライトキャリアとを分離する。ついで、トナー 1 個毎の帯電量 (Q / m) を測定して、トナー母粒子の帯電量を測定する。帯電量の測定には、例えば、ホソカワミクロン (株) 製の E - S P A R T アナライザーが用いられる。

【 0 0 7 5 】

(ii) 正帯電性シリカ微粒子

本発明に用いられる正帯電性シリカ微粒子には、特に制限がない。正帯電性シリカ微粒子の体積平均粒子径は、流動性などを考慮して、1 0 ~ 5 0 n m であることが好ましく、1 5 ~ 4 0 n m であることがさらに好ましい。

【 0 0 7 6 】

正帯電性シリカ微粒子は、疎水化処理されていることが好ましい。正帯電性シリカ微粒子の表面を疎水性にすることにより、トナーの流動性および帯電性がさらに向上する。正帯電性シリカ微粒子の疎水化は、上記負帯電性シリカ微粒子の疎水化と同じ方法により行われる。

【 0 0 7 7 】

疎水性正帯電性シリカ微粒子としては、市販の日本アエロジル (株) 製の N A 5 0 H、キャボット (株) 製の T G 8 2 0 F などが用いられる。

【 0 0 7 8 】

(iii) 酸化チタン (チタニア) 微粒子、

本発明で用いられる酸化チタン微粒子には、特に制限はない。比較的電気抵抗率の小さい酸化チタンの微粒子が好ましく用いられる。酸化チタンは、ルチル型、アナターゼ型、ルチルーアナターゼ型などの結晶形を取り得る。いずれの結晶系の酸化チタンを用いてもよいが、ルチルーアナターゼ型の酸化チタンが、電荷の調整をしやすい点、印字枚数が増えても、酸化チタン粒子がトナー母粒子内に

埋没し難いなどの点で好ましく用いられる。

【0079】

酸化チタン微粒子の大きさに特に制限はないが、粒径あるいは長軸の大きさが 10～30 nm の大きさであることが好ましい。ルチルーアナターゼ型の酸化チタンの場合、長軸が 20 nm 程度の酸化チタン微粒子であることが好ましい。

【0080】

酸化チタンの微粒子の表面が疎水性であることが、安定な帯電性を維持し、流動性を向上させる上で好ましい。酸化チタン微粒子の疎水化は、上記負帯電性シリカ微粒子の疎水化と同じ方法で行われる。

【0081】

疎水性酸化チタン微粒子としては、チタン工業（株）製の S T T - 3 0 S などが用いられる。

【0082】

(iv) 長鎖脂肪酸またはその塩

本発明に用いられる長鎖脂肪酸またはその塩に特に制限はない。長鎖脂肪酸としては、好ましくは炭素数 10～30、より好ましくは炭素数 12～28 の長鎖脂肪酸が用いられる。長鎖脂肪酸としては、長鎖飽和脂肪酸あるいは長鎖不飽和脂肪酸が用いられるが、好ましくは長鎖飽和脂肪酸である。長鎖脂肪酸は分岐を有していてもよい。直鎖飽和脂肪酸、例えばステアリン酸が好ましく用いられる。

【0083】

前記長鎖脂肪酸は、塩の形態で用いることが好ましく、金属塩（いわゆる金属石鹸）の形態であることがさらに好ましい。長鎖脂肪酸の金属塩としては特に制限はないが、例えば、カルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩、リチウム塩等が挙げられる。金属石鹸としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の微粒子が好ましく用いられる。長鎖飽和脂肪酸またはその塩でなる粒子は、単独で用いてもよく、2 種以上混合して用いてもよい。

【0084】

(v) 無機微粒子

酸化チタン微粒子以外の無機微粒子も、帯電性の制御、流動性の向上を目的として外添され得る。例えば、無機微粒子としては、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウム、酸化錫、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、酸化インジウム等の金属酸化物の微粒子；窒化珪素等窒化物の微粒子；炭化珪素等の炭化物の微粒子；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の金属塩の微粒子；並びにこれらの複合物等の無機微粒子が挙げられる。電気抵抗率が $10^9 \Omega \text{cm}$ 以下の、比較的電気抵抗率の小さい金属酸化物の微粒子が好ましく用いられる。

【0085】

添加する無機微粒子の大きさに特に制限はないが、粒径が $10 \sim 30 \text{nm}$ の大きさであることが好ましい。これらの無機微粒子は、帯電特性の安定化を目的として、その表面を疎水化处理することが好ましい。疎水化处理は、上記負帯電性シリカ微粒子、正帯電性シリカ微粒子の疎水化方法のいずれかと同じ方法が採用される。

【0086】

(II) 本発明のトナーおよびその製造方法

本発明のトナーは、負帯電量のトナー母粒子に、正帯電性シリカ、酸化チタンおよび長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子が外添されて得られる。さらに、これらの添加順序を特定することにより、2種類のトナー（トナーA、およびトナーB）が製造される。一般的にトナーの帯電量は $-7 \sim -30 \mu\text{C/g}$ となるように調整される。

【0087】

[トナーA]

トナーAは、負帯電性の、好ましくは $-5 \sim -60 \mu\text{C/g}$ の帯電量を有するトナー母粒子に、正帯電性シリカ、酸化チタンおよび脂肪酸またはその金属塩を、同時に外添することにより得られる。トナーAの製造に用いられる正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および脂肪酸またはその金属塩の添加量は、トナー母粒子の粒子径分布あるいは流動性などにより、または外添剤の粒子径分布、所望の帯電量などにより、変動し得る。

【0088】

正帯電性シリカ微粒子は、トナー母粒子100質量部に対して0.1～2.0質量部、好ましくは0.3～1.5質量部添加される。

【0089】

酸化チタン微粒子は、トナー母粒子100質量部に対して0.2～2.0質量部、好ましくは0.3～1.5質量部添加される。

【0090】

前記正帯電性シリカ微粒子と前記酸化チタン微粒子とは、質量比で1：3～3：1の範囲で外添されることが、トナーの電気抵抗の極端な低下を引き起こすことなく電荷の調整が行える点で、好ましい。

【0091】

長鎖飽和脂肪酸またはその塩でなる粒子は、トナー母粒子100質量部に対して0.1～1.0質量部、好ましくは0.1～0.5質量部添加される。

【0092】

なお、必要に応じて、電荷調整、流動性改善等を目的として上記(v)の無機微粒子を添加してもよい。無機微粒子の添加は、正帯電性シリカなどと同時に添加することが、帯電性の安定化の観点から好ましい。

【0093】

トナー母粒子への正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子および脂肪酸またはその塩の外添は、ヘンシェルミキサー、パーペンマイヤー等の高速流動混合機、メカノケミカル法を用いる混合機等の、当業者が通常用いる機械あるいは方法を用いて行われる。トナーAは、例えば、トナー母粒子と負帯電性シリカ微粒子とを、ヘンシェルミキサーに投入し、所定の攪拌速度で所定時間攪拌し、次いで、酸化チタン微粒子を投入してさらに所定の攪拌速度で所定時間攪拌し、最後に、正帯電性シリカ微粒子を投入して所定の攪拌速度で所定時間攪拌することによって、得られる。それぞれの工程における攪拌速度および時間は、独立に設定し得るが、同一条件であってもよい。

【0094】

本発明のトナーAの製造方法によれば、正帯電性シリカ微粒子以外に帯電性を

有する外添剤（例えば、負帯電性シリカ）がないために、適切な範囲の負に帯電したトナー母粒子と正帯電性シリカ微粒子との間の静電的引力が妨げられることなく、かつ、正帯電性シリカ微粒子とトナー母粒子の仕事関数との差異が大きいため、正帯電性シリカ微粒子を強くトナー母粒子に付着させることができる。これによって、正帯電性シリカ微粒子の脱離が防止され、帯電性の変化が小さくなり、帯電性が長期的に安定化するという効果が得られる。

【0095】

酸化チタンは低電気抵抗性であるため、酸化チタン微粒子が表面に存在すると過度に電荷が逃げる可能性が高い。他方、正帯電性シリカ微粒子は、正帯電しており、かつ電気抵抗値も高い。そこで、酸化チタン微粒子と正帯電性シリカ微粒子を同時に外添することにより、正帯電性シリカ微粒子が電荷調整剤として機能し、トナーの電気抵抗率の低下が抑制され、電荷が均一化される。

【0096】

長鎖脂肪酸またはその塩でなる微粒子は、正帯電シリカ微粒子および酸化チタン微粒子の結着剤として作用していると考えられる。従って、上記の正帯電性シリカ微粒子および酸化チタンの脱離防止に効果があり、帯電性が長期的に安定化するという効果を奏していると考えられる。

【0097】

そして、これらの外添剤を同時に添加することにより、上記各効果が発揮されると共に、トナー中に正帯電性シリカ微粒子が適切な割合で遊離して存在することとなり、トナーの流動性が良好となるとともに、遊離している正帯電性シリカ微粒子がキャリアの働きをして、帯電性がより均一となる。また、長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子が、トナーの凝集防止効果、流動補助剤、滑剤などとして作用していることも考えられる。

【0098】

このように、本発明のトナーAは、正帯電性シリカ微粒子および酸化チタン微粒子に加えて、脂肪酸またはその塩を同時に外添する方法で得られたものであり、特許文献1～3に記載された、負帯電性の母粒子に正帯電性シリカ微粒子および／または酸化チタン微粒子を加えた場合に比べて、均一な帯電性を有している

。そして、正帯電性シリカ微粒子あるいは酸化チタン微粒子の遊離が制御されることによって、均一な帯電性が長期に亘って安定して維持され、優れた流動性が長時間維持されるという優れた効果を有している。

【0099】

[トナーB]

トナーBは、まず、トナー母粒子に正帯電性シリカ微粒子を外添し、ついで、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を同時に外添することにより得られる。

【0100】

本発明のトナーBの製造方法によれば、正帯電性シリカ微粒子以外に帯電性を有する外添剤（例えば、負帯電性シリカ）がないために、負に帯電したトナー母粒子と正帯電性シリカ微粒子との間の静電的引力が妨げられることがなく、かつ、正帯電性シリカ微粒子の仕事関数とトナー母粒子の仕事関数との差異が大きいので、正帯電性シリカ微粒子が強くトナー母粒子に付着される。従って、正帯電性シリカ微粒子の脱離が防止され、帯電性の変化が小さくなり、帯電性が長期的に安定化するという効果が得られる。

【0101】

正帯電性シリカ微粒子の後に、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を外添するが、予め、電気抵抗値の高い正帯電性のシリカ微粒子を外添しておくことにより、低電気抵抗性の酸化チタンが外添されたときの表面電荷が大きく低下することがなく（すなわち、正帯電性シリカ微粒子が電荷調整剤として機能し）、トナーの電気抵抗率の低下が抑制され、電荷が均一化される。さらに、長鎖脂肪酸またはその塩が、正帯電性シリカ微粒子および酸化チタン微粒子の結着剤として作用し、これらの正帯電性シリカ微粒子および酸化チタンの脱離防止に効果があり、帯電性が長期的に安定化するという効果を奏していると考えられる。さらに、長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子は、トナーの凝集防止効果、流動補助剤、滑剤などとして作用していることも考えられる。

【0102】

このように、本発明のトナーBは、正帯電性シリカ微粒子をまず外添し、次い

で、酸化チタン微粒子と脂肪酸またはその塩とを同時に外添する方法で得られたものであり、特許文献1～3に記載された、負帯電性の母粒子に正帯電性シリカ微粒子および／または酸化チタン微粒子を加えた場合に比べて、均一な帯電性を有している。そして、正帯電性シリカ微粒子あるいは酸化チタン微粒子の遊離が抑制されることによって、均一な帯電性が長期に亘って安定して維持され、優れた流動性が長時間維持されるという優れた効果を有している。

【0103】

本発明のトナーA、およびBは、どのようなタイプの画像形成装置にも用いられる。1成分系のトナーを用いる画像形成装置でもよく、2成分系のトナーを用いる画像形成装置でもよい。また、接触現像方式の画像形成装置であってもよく、非接触式方式の画像形成装置であってもよい。本発明のトナーを用いることができる一成分系の接触式画像形成装置は、例えば、特許文献7に詳細に説明されている。本発明の画像形成装置は、感光体で代表される静電潜像が形成される潜像担持体と、この潜像担持体上の静電潜像を現像するためにトナーを潜像担持体に搬送する、現像ロールで代表されるトナー担持体、およびこのトナー担持体により潜像担持体へ搬送されるトナー量を規制するトナー規制部材を有する現像器とを少なくとも備えている。本発明のトナーはトナー収容部に収容されており、トナー収容部から現像ロール（トナー担持体）に搬送され、現像ロール（トナー担持体）を介して感光体（潜像担持体）に供給され、転写されて画像を形成する。トナー規制部材は、現像ロール（トナー担持体）から感光体（潜像担持体）に過剰な供給がされないように、トナー供給量を調整する。

【0104】

【実施例】

以下、本発明を、実施例をもとに説明する。

【0105】

（トナー母粒子の調製）

まず、ポリエステルからなる結着樹脂100質量部に、赤色顔料C.I.120553・5質量部をそれぞれヘンシェルミキサー20B（三井鉱山（株））に投入し、均一に混合した。この混合物を二軸混練押出機（池貝化成（株）製PCM-30

）を用いて熔融混練し、冷却後、ジェット粉碎機 200AFG（ホソカワミクロン（株））を用いて、ジェットエアーにより、粉碎した。次に、風力分級装置 100ATP（ホソカワミクロン（株））を使用して、体積平均粒径 $8.5\mu\text{m}$ のトナー母粒子を調製した。得られたトナー母粒子の帯電量は、 $-12\mu\text{C/g}$ であった。

【0106】

（外添剤）

本実施例で用いた、トナー母粒子に外添する外添剤を、表 1 に示す。

【0107】

【表 1】

	外添剤	商品名		平均粒子径	製造元
a	正帯電性シリカ	疎水性正帯電性シリカ	NA50H	30nm	日本アロゾール
b	酸化チタン	疎水性酸化チタン*	STT-30S	長軸20nm	チタン工業
c	長鎖脂肪酸塩	ステアリン酸マグネシウム			

*）ルチル-アナターゼ型

【0108】

（外添処理）

本発明の実施例において、外添処理は、トナー母粒子 100 質量部に対して、外添剤を所定量添加し、ヘンシェルミキサー FM20B（三井鉱山（株）製）を用いて、Z0S0 型の攪拌羽根を用い、回転数 2000rpm で、3 分間攪拌して行った。トナー B の製造工程では、まず、正帯電シリカ微粒子を外添して得られた混合物に、トナー母粒子 100 質量部に対して酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を所定量加えて、正帯電シリカ微粒子の外添条件と同じ条件で、ヘンシェルミキサーによる攪拌処理を行った。

【0109】

（実施例 1：トナー A の製造）

上記得られたトナー母粒子 100 質量部に、NA50H を 1.0 質量部、ST

T-30S を 1.0 質量部およびステアリン酸マグネシウムの粉末を 0.2 質量部添加して、外添処理を行い、トナー A を製造した。表 2 にこの工程を示す。

【0 1 1 0】

(実施例 2：トナー B の製造)

トナー母粒子 100 質量部に、NA50H を 1.0 質量部添加することにより、外添処理を行った。この処理で得られた混合物に、STT-30S を 1.0 質量部およびステアリン酸マグネシウムの粉末を 0.2 質量部添加して、外添処理を行い、トナー A を製造した。表 2 にこの工程を示す。

【0 1 1 1】

(比較例 1)

NA50H を 1.0 質量部、およびステアリン酸マグネシウムの粉末を 0.2 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様に外添処理を行い、比較例 1 のトナー C を得た。表 2 にこの工程を示す。

【0 1 1 2】

(比較例 2)

NA50H を 1.0 質量部、および STT-30S を 1.0 質量部添加した以外は、実施例 1 と同様に外添処理を行い、比較例 2 のトナー D を得た。表 2 にこの工程を示す。

【0 1 1 3】

(比較例 3)

STT-30S を 1.0 質量部およびステアリン酸マグネシウムの粉末を 0.2 質量部添加して、外添処理を行い、ついで、NA50H を 1.0 質量部添加して外添処理を行った以外は、実施例 1 と同様に、比較例 3 のトナー E を得た。表 2 にこの工程を示す。

【0 1 1 4】

【表 2】

	外添剤			外添順序		
	a	b	c	1 段目	2 段目	
実施例 1	1.0	1.0	0.2	a+b+c	-	トナー A
実施例 2	1.0	1.0	0.2	a	b+c	トナー B
比較例 1	1.0	-	0.2	a+c	-	トナー C
比較例 2	1.0	1.0	-	a+b	-	トナー D
比較例 3	1.0	1.0	0.2	b+c	a	トナー E

添剤の数字は、トナー母粒子 100 質量部に対する添加量(質量部)を示す

【0115】

(実施例 3)

上記の方法(表 2)で得られたトナー A～E を評価した。評価項目および評価方法は、以下の通りである。

【0116】

1. 外添剤(シリカ微粒子、酸化チタン微粒子)の遊離率

外添剤(シリカ微粒子、酸化チタン微粒子)の遊離率は、PT1000 パーティクルアナライザー(横河電気(株)製)を用いて遊離率を測定した。この外添剤の遊離率の測定方法の詳細は、特許文献 7(特開 2002-202622 号公報)に記載されている。簡単に述べると、この原理は、トナー粒子をプラズマ中に導入して、トナー粒子を励起・発光させ、その強さと時間を測定することにより、遊離率を求めるものである。例えば、 SiO_2 の遊離率は、 SiO_2 が外添されたトナー粒子をプラズマ中に導入し、トナー粒子中の SiO_2 の発光強度を測定する。その発光強度から、 SiO_2 が外添されたトナー粒子を真球粒子と仮定して真球粒子の粒径(等価粒径)を求める。遊離した SiO_2 も、トナー粒子の場合と同様に、その発光強度から SiO_2 の等価粒径が求められる。ただし、遊離した SiO_2 の発光強度は小さいので、等価粒径は小さくなる。従って、等価粒径を比較することにより、トナー粒子と遊離している外添剤とが区別される。従って、外添剤 SiO_2 の全検出個数を求め、等価粒径の小さい個体を遊離外

添剤粒子数とすると、以下の式 (X) により求められる。

【0117】

【数1】

$$\text{遊離率} = \frac{\text{遊離外添剤の検出数}}{\text{外添剤の全検出数}} \times 100(\%) \quad (\text{X})$$

【0118】

また、トナー粒子に付着した SiO_2 は、トナー粒子と同期して同時に発光するが、トナー粒子に付着していない SiO_2 は、トナー粒子とは同時に発光せず、時間がずれて発光する（非同期）ことを利用して、 SiO_2 がトナー粒子に付着しているか、遊離しているかを区別する。この測定値をもとに、遊離率は以下の式 (Y) により求められる。

【0119】

【数2】

$$\text{遊離率} = \frac{\text{外添剤非同期カウント}}{\text{外添剤非同期カウント} + \text{同期カウント}} \times 100(\%) \quad (\text{Y})$$

【0120】

本実施例においては、式 (Y) を採用した。なお、酸化チタン微粒子の遊離率を測定する場合は、プラズマ中で酸化チタン微粒子を発光させて、同様に測定すればよい。また、トナー母粒子の体積平均粒子径も、例えば、トナー母粒子に含まれる着色剤をプラズマ中で発光させ、等価粒径を求めることにより、求められる。

【0121】

2. 帯電量および帯電の均一性

トナーの帯電量は、ホソカワミクロン（株）製の E-SPART アナライザーを用いて以下の様にして測定した。実施例 1～2 および比較例 1～2 で調製した

トナーとキャリアとを混合し、攪拌してトナーを帯電させた。その後、窒素ガスを、トナーとキャリアとの混合物に吹き付けることにより、トナーとキャリアとを分離した。ついで、トナー 1 個毎の帯電量 (Q/m) を測定して、トナーの帯電量の分布を求めた。トナーの帯電量の均一性は、トナー 1 個の帯電量 (Q/m) の個数分布において、最大頻度の帯電量 (Q_1/m_1) と測定したトナーの総帯電量を測定カウント (個数) で除した値 (Q_2/m_2) との差、すなわち、(Q_1/m_1) - (Q_2/m_2) の絶対値が小さい程、帯電量の分布はシャープ (均一) であり、(Q_1/m_1) - (Q_2/m_2) の絶対値が大きい程、帯電量の分布はブロード (不均一) であると判断する。

【0122】

なお、キャリアとしては、日立金属 (株) 製 KBN100 フェライトキャリアを用いた。

【0123】

3. トナーの電気抵抗率

三協バイオテックス (株) 製のハイブリッド型電気抵抗率テスト (DRT-1 型) を用い、JISB9915 に従って、測定を行った。

【0124】

上記評価結果を表 3 に示す。

【0125】

【表 3】

		a	b	c	電気抵抗率	シリカの遊離率	酸化チタンの遊離率
		Q_1/m_1 ($\mu C/g$)	Q_2/m_2 ($\mu C/g$)	a-b ($\mu C/g$)	($\Omega \cdot cm$)	(%)	(%)
実施例 1	トナー A	-10.59	-13.25	2.66	3.1×10^{16}	0.39	0.51
実施例 2	トナー B	-12.11	-14.53	2.42	4.3×10^{16}	0.35	0.52
比較例 1	トナー C	-14.66	-19.26	6.30	9.9×10^{16}	0.45	—
比較例 2	トナー D	-13.65	-19.68	6.03	5.6×10^{16}	0.46	0.89
比較例 3	トナー E	-9.25	-15.73	6.48	8.3×10^{16}	0.86	0.56

【0126】

この結果は、負帯電性の母粒子に、正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および長鎖脂肪酸またはその塩（ステアリン酸マグネシウム：金属石鹸）でなる粒子を同時に（実施例1）または特定の順序で（実施例2）外添して得られたトナーは、負帯電性シリカ微粒子を用いることなく、正帯電性シリカ微粒子および酸化チタン微粒子の遊離が抑制され、電気抵抗率の低下も抑制され、かつ帯電の均一性に優れたトナーが得られることを示している。特許文献1～3の方法で得られるトナー（比較例1および2）と比較すると、帯電の均一性、正帯電性シリカ微粒子および酸化チタン微粒子の遊離率において、本発明の効果が明らかである。

【0127】

（実施例4）

実施例2で得られたトナー（トナーB）と比較例2で得られたトナー（トナーD）を、それぞれ、コピー機（セイコーエプソン（株）製LP-9300機）に投入し、5%消費印字パターンで3000枚の印字を行い、印字前後のトナーについて、帯電量、正帯電シリカ微粒子の遊離率および酸化チタン微粒子の遊離率について比較した。結果を表4に示す。

【0128】

【表4】

		a	b	c	電気抵抗率	シリカの遊離率	酸化チタンの遊離率
		Q_1/m_1 ($\mu\text{C/g}$)	Q_2/m_2 ($\mu\text{C/g}$)	a-b ($\mu\text{C/g}$)	($\Omega\cdot\text{cm}$)	(%)	(%)
実施例2 トナーB	初期	-12.11	-14.53	2.42	4.3×10^{16}	0.35	0.52
	3000枚 印字後	-13.34	-15.36	2.02	4.6×10^{16}	0.41	0.65
比較例2 トナーD	初期	-13.65	-19.68	6.03	5.6×10^{16}	0.46	0.89
	3000枚 印字後	-21.39	-30.65	9.26	4.9×10^{18}	0.88	0.91

【0129】

表 4 の結果からも明らかなように、負帯電性のトナー母粒子に負帯電性の母粒子に、正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および長鎖脂肪酸またはその塩（ステアリン酸マグネシウム：金属石鹸）でなる粒子を特定の順序で外添して得られた実施例 2 のトナー（トナー B）は、トナー印字枚数の増加に伴った帯電量的変化、電気抵抗率の変化（増加）、および正帯電性シリカ微粒子ならびに酸化チタン微粒子の遊離を抑制することができ、トナーの長期安定性を得ることができた。これに対して、ステアリン酸マグネシウムを用いない比較例 2 のトナー（トナー D）においては、印字枚数の増加に伴い帯電量が大きく変化し、電気抵抗の変化も大きく、かつシリカ、酸化チタンの遊離率も大きい結果となった。

【 0 1 3 0 】

【発明の効果】

負帯電性の母粒子に正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および長鎖脂肪酸またはその塩（ステアリン酸マグネシウム：金属石鹸）でなる粒子を同時に添加して得られるトナー、または正帯電性シリカ微粒子を外添した後、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩を外添して得られるトナーは、正帯電性シリカ微粒子および酸化チタン微粒子の遊離が抑制され、電気抵抗率の低下も抑制され、かつ帯電の均一性に優れている。さらに、トナー印字枚数の増加に伴った帯電量的変化、電気抵抗率の変化（増加）、および正帯電性シリカ微粒子ならびに酸化チタン微粒子の遊離を抑制することができ、トナーの長期安定性を得ることができる。また、負帯電性シリカ微粒子を使用することなく良好な帯電特性、流動性を得ることが可能となるため、トナーを定着する際の定着器の設定温度を低く設定できるとともに、定着後においても、良好な画像強度を確保することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリカ微粒子あるいは酸化チタン微粒子の遊離を抑制し、均一な帯電性を長期に維持し得、流動性にも優れるトナーを提供すること

【解決手段】

本発明のトナーは、負帯電性の母粒子に正帯電性シリカ微粒子、酸化チタン微粒子、および長鎖脂肪酸またはその塩でなる粒子を外添することにより、得られる。好ましくは、 $-5 \sim 60 \mu\text{C}/\text{g}$ の母粒子に、これらの外添剤を同時に添加する、または正帯電性シリカ微粒子を外添した後、酸化チタン微粒子および長鎖脂肪酸またはその塩を外添することにより得られる。負帯電性シリカ微粒子を使用することなく良好な帯電特性、流動性を得ることができるため、トナーの定着器の設定温度を低く設定でき、定着後における良好な画像強度を確保することができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 2 9 5 7 1
受付番号	5 0 3 0 0 1 9 1 6 6 6
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 2 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月 6日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 9 5 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社